

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 2 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 1 4 3 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 1 4 3 3 2 ]

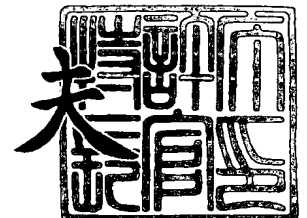
出      願      人                      株式会社東芝  
Applicant(s):



2 0 0 3 年    8 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinji MURAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2003-014332

MONTH/DAY/YEAR

January 23, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



【書類名】 特許願

【整理番号】 13B02Y0641

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 14/00

【発明の名称】 光増感型太陽電池

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
    研究開発センター内

    【氏名】 村井 伸次

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
    研究開発センター内

    【氏名】 御子柴 智

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
    研究開発センター内

    【氏名】 角野 裕康

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区仙水町 3 - 2

    【氏名】 早瀬 修二

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100083161

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 外川 英明

    【電話番号】 (03)3457-2512



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010261

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 光増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に色素及びカルボン酸化合物が担持された半導体電極と、前記半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電層を有する対向基板と、前記半導体電極と前記導電層とに挟持され、ヨウ素分子と、ヨウ化物の溶融塩とからなる電解質層と

を具備することを特徴とする光増感型太陽電池。

【請求項 2】 前記電解質層がゲル化剤を含むゲル電解質層であることを特徴とする請求項 1 記載の光増感型太陽電池。

【請求項 3】 前記電解質層が、ヨウ化物の無機塩をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の光増感型太陽電池。

【請求項 4】 前記電解質層が、複素環含窒素化合物のヨウ化物及び脂肪族化合物の塩の少なくとも一種からなる粘度低下剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の光増感型太陽電池。

【請求項 5】 前記カルボン酸化合物が、酢酸であることを特徴とする請求項 1 記載の光増感型太陽電池。

【請求項 6】 前記溶融塩が、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドであることを特徴とする請求項 1 記載の光増感型太陽電池。

【請求項 7】 前記ゲル化剤が、ポリビニルピリジンを含むことを特徴とする請求項 2 記載の光増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的な光増感型太陽電池として、金属酸化物の微粒子からなる半導体層の表面に色素を担持させたものから構成された電極（酸化物電極）と、この電極と対

向する透明電極と、2つの電極間に介在される液状のキャリア移動層とを備えるものがある（例えば、特許文献1参照）。このような太陽電池は、キャリア移動層が液状であるため、湿式方式の光増感型太陽電池と呼ばれる。

#### 【0003】

前述したような光増感型太陽電池は、以下の過程を経て動作する。すなわち、透明電極側より入射した光は、半導体層表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素は、速やかに半導体層へ電子を渡す。一方、電子を失うことによって正に帯電した色素は、キャリア移動層から拡散してきたイオンから電子を受け取ることによって電氣的に中和される。電子を渡したイオンは透明電極に拡散して、電子を受け取る。この酸化物電極とこれに対向する透明電極とを、それぞれ負極および正極とすることにより、湿式光増感型太陽電池が作動する。

#### 【0004】

湿式光増感型太陽電池では低分子の溶媒が使用され、この溶媒の液漏れを防ぐために、シールドを厳重に行なう必要がある。しかしながら、長い年月の間シールドを維持するのは困難であり、溶媒分子の蒸発や液漏れによる溶媒消失によって、素子機能の劣化と環境に対する影響が心配される。このようなことから、液状のキャリア移動層の代わりに、イミダゾリウム塩を含む液体電解質（熔融塩）を含有するキャリア移動層を用いることが提案されてきている（例えば、特許文献2参照）。このような太陽電池を用いることにより、有機溶媒の揮発などの問題がないことから、長期安定性が高いという効果を得ることができる。

#### 【0005】

しかしながら、上述した光増感型太陽電池では、一旦、半導体層内に注入された電子またはホールが、キャリア移動層、例えば電解質内にリークする現象が生じていた。このことにより、太陽電池の開放電圧、短絡電流が低下し、太陽電池全体の特性が低下してしまっていた。

#### 【0006】

他方、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた光増感型太陽電池を得る手段として、シラン化合物などを電荷移動制御分子とし、半導体層に担持させる方

法がある（例えば、特許文献3参照）。この方法では、半導体層の表面のうち、色素で十分に被覆されていない部位は、電荷移動制御分子によって被覆されることから、半導体層の表面からキャリア輸送層内への電荷の移動を防止することが可能となる。

#### 【0007】

しかしながら、上述した電荷移動制御分子を有する光増感型太陽電池では、キャリア輸送層として電解質とこれを溶解する溶媒とを有する。従って、上述したのと同様に、有機溶媒の揮発などの問題が生じて長期安定性が得られなかった。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平1-220380号公報（第3-5頁、第1図）

##### 【特許文献2】

特開2002-289268公報（第3-14頁、第1図）

##### 【特許文献3】

特開2001-102103公報（第3-14頁、第1図）

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、イミダゾリウム塩を含む溶融塩を含有するキャリア移動層を用いた光増感型太陽電池では、開放電圧、短絡電流が低下し、太陽電池全体の特性が低下するという問題があった。

#### 【0010】

また、電荷移動制御分子を半導体層に担持させた光増感型太陽電池では、有機溶媒の揮発などの問題が生じて長期安定性が得られないという問題があった。

#### 【0011】

本発明は、これらの問題に鑑み、開放電圧や短絡電流などの光電変換特性が高く、長期安定性の高い光増感型太陽電池を提供することを目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで本発明は、表面に色素及びカルボン酸化合物が担持された半導体電極と

、半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電層を有する対向基板と、半導体電極と導電層とに挟持され、ヨウ素分子と、ヨウ化物の溶融塩とからなる電解質層とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【0013】

本発明においては、電解質層がゲル化剤を含むゲル電解質層であっても良い。

【0014】

また本発明においては、電解質層が、ヨウ化物の無機塩をさらに含んでも良い。

【0015】

また本発明においては、電解質層が、複素環含窒素化合物のヨウ化物及び脂肪族化合物の塩の少なくとも一種からなる粘度低下剤をさらに含んでも良い。

【0016】

また本発明においては、カルボン酸化合物が、酢酸であっても良い。

【0017】

また本発明においては、溶融塩が、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドであっても良い。

【0018】

また本発明においては、ゲル化剤が、ポリビニルピリジンを含んでも良い。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

本発明の光増感型太陽電池は、表面に色素及びカルボン酸化合物が担持された半導体電極と、溶融塩からなる電解質層とを具備するものである。本発明の光増感型太陽電池が、これらを有することが必要である理由を以下に示す。

【0021】

湿式光増感型太陽電池では、キャリア移動層（電解質層）中の溶媒の液漏れ等で特性劣化が生じることから、長期に渡った安定性を得る為には、電解質層には溶融塩を用いることが好ましい。従って、本発明では電解質層に溶融塩を用いる



。しかしながら、半導体層内に注入された電子またはホールが、電解質層、例えば電解質内にリークする現象から光電変換特性が低下する問題があり、この問題は、電解質層に熔融塩を用いた場合に顕著となる。これは、電解質層内の酸化された物質が、半導体層内の電子によって還元されることに起因し、電解質層に熔融塩を用いた場合には粘度が高いことからイオンの拡散速度が低下して、還元される可能性が高くなるためであると考えられる。

#### 【 0 0 2 2 】

そこで、本発明者らが検討を行った結果、電解質層に熔融塩を用い、色素を担持させた半導体層にカルボン酸化合物も担持させる場合にのみ、長期安定性に加え、開放電圧や短絡電流などの光電変換特性が高い光電変換型太陽電池を得られることが見出された。電解質層に熔融塩を用いた場合は、半導体層にシラン化合物などの他の物質を担持させても、光電変換効率の向上はほとんど認められなかった。

#### 【 0 0 2 3 】

半導体電極は、半導体層の表面に色素を吸着等によって担持させたものであり、この半導体層においては、色素は半導体層の表面に対する吸着力が十分でなく、十分に半導体層を被覆出来ず、吸着された色素も離脱し易いものである。したがって、色素によって十分に被覆されていない半導体層の表面から、電解質層内に電荷が移動するため、光増感型太陽電池として使用した際に、一旦半導体層内に注入された電子・ホールが、電解質層内にリークする現象が生じ、開放電圧・短絡電流等が低下して、光電変換素子全体の特性が劣っていたと考えられる。

#### 【 0 0 2 4 】

しかし、本発明においては、半導体層の表面に、色素を担持させた後、カルボン酸化合物を担持させる。したがって、半導体層の表面に残存した、色素で十分に被覆されていない部位がカルボン酸化合物によって被覆されることとなるため、半導体層の表面から電解質層内への電荷の移動を防止することが可能となり、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を得ることが可能となる。そして、電解質として熔融塩を用いた場合には、カルボン酸化合物のみがその効果を与えることを見出したものである。

## 【0025】

次に、本発明の光増感型太陽電池に用いられる電解質層及び半導体電極について詳しく説明する。

## (1) 電解質層

本発明の電解質層は電解質としてヨウ素分子 ( $I_2$ ) と、ヨウ化物の溶融塩とを具備する。

## 【0026】

また、電解質層にはヨウ素分子及び溶融塩に加え、さらにゲル化剤を具備しても良い。ゲル化剤を具備して電解質層をゲル状とすることにより、昇華する性質のあるヨウ素をゲル中に閉じ込める効果や、セルが壊れた場合に電解質層が流れ出すのを防止する効果がある。

## 【0027】

また、電解質層にはヨウ素分子及び溶融塩に加え、さらにヨウ化物の無機塩をさらに含んでも良い。本発明においては、電解質として溶融塩を用いることから粘度が高く、イオンの拡散律速となっている。そこで、溶融塩に、ヨウ化物の無機塩を溶解させることにより、キャリア濃度を高めることが出来る。

## 【0028】

また、電解質層にはヨウ素分子及び溶融塩に加え、さらに複素環含窒素化合物のヨウ化物及び脂肪族化合物の塩の少なくとも一種からなる粘度低下剤を具備しても良い。このような粘度低下剤は、電解質層の粘度を低下させる作用を有し、ヨウ素 (I) は含まないものの溶融塩であることから、有機溶媒のように蒸発するおそれがない。

## (電解質)

本発明に用いられる電解質は、ヨウ素 (I) を含み、 $I^-$ と  $I_3^-$ とからなる可逆的な酸化還元対を含む。可逆的な酸化還元対は、ヨウ素分子 ( $I_2$ ) と、ヨウ化物の溶融塩との混合物から供給することができる。

## 【0029】

上述したような酸化還元対は、後述する色素の酸化電位よりも 0.1 ~ 0.6 V 程度小さい酸化還元電位を示すことが望ましい。色素の酸化電位よりも 0.1

～0.6V 小さい酸化還元電位を示す酸化還元対は、例えば、I<sup>-</sup>のような還元種が、酸化された色素から正孔を受け取ることができる。こうした酸化還元対が電解質中に含有されることによって、半導体電極と導電層との間の電荷輸送の速度を速くすることができるとともに、開放電圧を高くすることができる。

#### 【0030】

ヨウ化物の熔融塩としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、第4級アンモニウム塩、ピロリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、イソオキサゾリジニウム塩等の複素環含窒素化合物のヨウ化物等を使用することができる。

#### 【0031】

ヨウ化物の熔融塩としては、例えば、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1,3-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-プロピル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ピロリジニウムアイオダイド、エチルピリジニウムアイオダイド、ブチルピリジニウムアイオダイド、ヘキシルピリジニウムアイオダイド、トリヘキシルメチルアンモニウムアイオダイド等を挙げることができる。こうしたヨウ化物の熔融塩は、前述した種類の中から選ばれる1種、または2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも、粘度が低いことから、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドを用いることが好ましい。

#### 【0032】

これらの熔融塩は潮解性を有するものが多いことから、熔融塩中に水を含むことを許容する。電解質中の水の含有量は、ヨウ化物の熔融塩と水との合計量を100重量%とした際に約2重量%以下にすることが好ましい。

(ゲル化剤)

ゲル状の電解質層とする場合は、上述した電解質に加え、ゲル化剤を含有して

もよい。ゲル化剤はハロゲン含有化合物あるいは二価以上の金属化合物の少なくとも一種類と、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含み、ハロゲン含有化合物とはオニウム塩を形成することが可能であり、金属化合物とは錯体を形成することが可能である化合物（以下、化合物Aと称す）を含む。

#### 【0033】

化合物Aは、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含み、ハロゲン含有化合物とはオニウム塩を形成することが可能である。また、化合物Aは、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含み、金属化合物とは錯体を形成することが可能である。

#### 【0034】

化合物Aにおいては、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子を含む基（N、P、S含有基）を1分子当り2つ以上持つことが好ましい。1分子中に存在するN、P、S含有基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上のN、P、S含有基を持っていたても良い。1分子当りのN、P、S含有基の数が1個であると、化合物Aとハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩、あるいは金属化合物とから形成される錯体の反応生成物の重合度が低くなって電解質のゲル化が困難になる恐れがある。1分子当りのN、P、S含有基数のより好ましい範囲は、2以上、1, 000, 000以下である。

#### 【0035】

化合物Aの形態は、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー等にすることができる。

#### 【0036】

化合物Aとしては、例えば、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子を含む置換基（N、P、S含有置換基）を主鎖または側鎖に持つものなどを挙げることができる。N、P、S含有置換基の位置は、目的とする重合体を得られる限り、特に限定されない。

#### 【0037】

化合物Aの主鎖の骨格は、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等に行うことができる。

#### 【0038】

N、P、S含有置換基としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、フォスフィン基（ $\text{PH}_2-$ ）及び含窒素複素環化合物から導かれる基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を使用することができる。化合物Aは、1分子中に存在するN、P、S含有置換基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上のN、P、S含有置換基を持っても良い。中でも、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基が好ましい。

#### 【0039】

1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基が包含される3級窒素としては、例えば、アミノ基、N-メチルアミノ基、N，N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N，N-ジエチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N，N-ジプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N，N-ジブチルアミノ基等を挙げるることができる。

#### 【0040】

含窒素複素環置換基としては、例えば、ピロイル基、イミダゾイル基、ピラゾイル基、イソチアゾイル基、イソオキサゾイル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドイル基、インドイル基、イソアゾイル基、プリニル基、クイノリジニル基、イソクイノイル基、クイノイル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサキニル基、キノキサゾリニル基、シノイニル基、フェリジニル基、カルバソール基、カルボリニル基、フェナンチリジニル基、アクチリニル基、ペリミジル基、フェナンシロイニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フィラザニル基、フェノキサジニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラリゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルフォリニル基、1-メチルイミダゾイル基、1-エチルイミダゾイル基、1-プロピルイミダ

ゾイル基等を挙げることができる。また、前記置換基として、前述した種類の中から選ばれる 1 種以上の含窒素複素環置換基から構成されるスピロ環体、前述した種類の中から選ばれる 2 種以上の含窒素複素環置換基の集合体（ヘテロ環集合体）などを用いても良い。

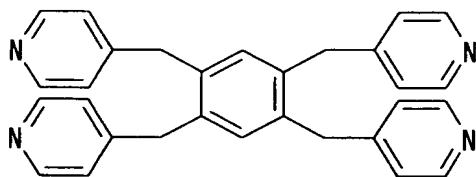
#### 【0041】

化合物 A のうち、N を含有する化合物としては、例えば、ポリビニルイミダゾール、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（3-ビニルピリジン）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリベンズイミダゾール、ビピリジル、ターピリジル、ポリビニルピロール、1, 3, 5-トリス（3-ジメチルアミノ）プロピルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等を挙げることができる。こうした化合物は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。中でも、ポリビニルイミダゾール、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（3-ビニルピリジン）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリベンズイミダゾール等は、少量で電解質をゲル化することが出来るので好ましい。これら以外にも、（化 1）の（1）～（5）に示す化合物を用いても良い。

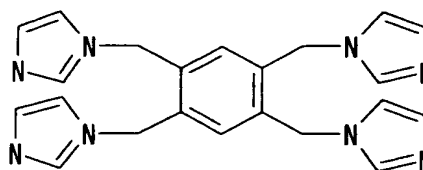
#### 【0042】

## 【化1】

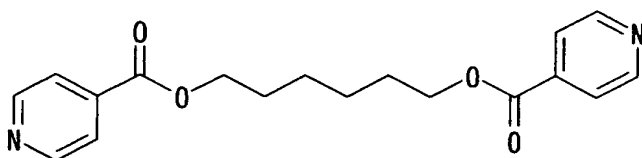
(1)



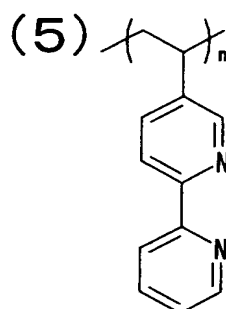
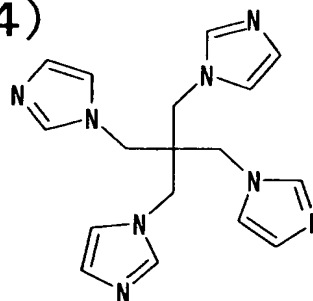
(2)



(3)



(4)



## 【0043】

化合物Aのうち、Pを含有する化合物としては、例えば、フォスフィン基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等を挙げることができる。具体的には、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1, 2-フェニレンビスホスフィン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン等を挙げることができる。これらの化合物は、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

## 【0044】

化合物Aのうち、Sを含有する化合物としては、例えば、チオエーテル構造を含むものを挙げることができる。具体的には、ビス（メチルチオ）メタン、1, 1-ビス（メチルチオ）-2-ニトロエチレン、（ジ）エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル、エチル（ビスエチルチオ）アセテート等

を挙げることができる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

#### 【0045】

化合物Aとオニウム塩の重合体を形成するハロゲン含有化合物としては、有機ハロゲン化物が好ましい。有機ハロゲン化物は、オニウム塩を形成しやすく、また、多官能とすることにより架橋密度を上げることができるので好ましい。

#### 【0046】

ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数が2以上であることが好ましい。このような化合物においては、1分子中に異なるハロゲン原子を存在させ、ハロゲン原子数の総量を2以上としてもよいが、1分子中に1種類のハロゲン原子を2つ以上存在させてもよい。1分子当りのハロゲン原子数が1個である場合には、上述した化合物Aとハロゲン含有化合物とから得られる重合体の重合度が低くなり、電解質組成物のゲル化が困難になるおそれがある。1分子当りのハロゲン原子数は、2以上1,000,000以下であることがより好ましい。

#### 【0047】

1分子当りのハロゲン原子数が2以上であるハロゲン含有化合物としては、例えば、ジブロモメタン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、ジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン、ジブロモヘプタン、ジブロモオクタン、ジブロモノナン、ジブロモデカン、ジブロモウンデカン、ジブロモドデカン、ジブロモトリデカン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロオクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロウンデカン、ジクロロドデカン、ジクロロトリデカン、ジヨードメタン、ジヨードエタン、ジヨードプロパン、ジヨードブタン、ジヨードペンタン、ジヨードヘキサン、ジヨードヘプタン、ジヨードオクタン、ジヨードノナン、ジヨードデカン、ジヨードウンデカン、ジヨードドデカン、ジヨードトリデカン、1,2,4,5-テトラキスブロモメチルベンゼン、エピクロロヒドリンオリゴマー、エピブロモヒドリンオリゴマー、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス(3,3-ジブロモ-2-ブロモプロピル)イソシアヌル酸、1,2,3-トリブロモプロパン、ジヨードパーフル



オロエタン、ジヨードパーフルオロプロパン、ジヨードパーフルオロヘキサン、ポリエピクロルヒドリン、ポリエピクロルヒドリンとポリエチレンエーテルとの共重合体、ポリエピブロモヒドリン及びポリ塩化ビニルなどの多官能ハロゲン化物が挙げられる。ハロゲン含有化合物としては、単独でまたは2種以上の有機ハロゲン化物を組み合わせて使用することができる。中でも、1分子当りのハロゲン原子数が2つの有機ハロゲン化物が好ましい。

#### 【0048】

化合物Aと錯体を形成する金属化合物は、金属の価数を二価以上にすることによって、この金属化合物間に金属イオンによって架橋構造を形成することができるため、この架橋構造を持つ金属塩により電解質組成物をゲル化させることができる。またこの金属化合物を含むゲル化剤は、太陽電池を長期間に亘って使用し、太陽電池の温度が太陽光の照射で50～70℃程度に上昇した際にも安定であるため、ゲル電解質に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れを防止することができると共に、温度上昇時も高いエネルギー変換効率を維持することができる。

#### 【0049】

二価以上の金属化合物としては、例えば、Mgのハロゲン化物、Caのハロゲン化物、Baのハロゲン化物、遷移金属のハロゲン化物等を挙げることができる。使用する金属化合物は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。具体的には、ZnI<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、RuI<sub>3</sub>、PtI<sub>4</sub>、MnI<sub>2</sub>、OsCl<sub>3</sub>、IrBr<sub>3</sub>、RhI<sub>3</sub>、PdI<sub>2</sub>、FeI<sub>2</sub>などを挙げることができる。中でも、金属ヨウ化物を使用することが好ましい。さらに、ハロゲン原子以外の酢酸基、シュウ酸基などの有機酸基；炭酸基、硝酸基などの無機酸基などの配位子を有する金属化合物も用いることができる。

#### 【0050】

上述した電解質をゲル状とする方法としては、次の方法等が挙げられる。

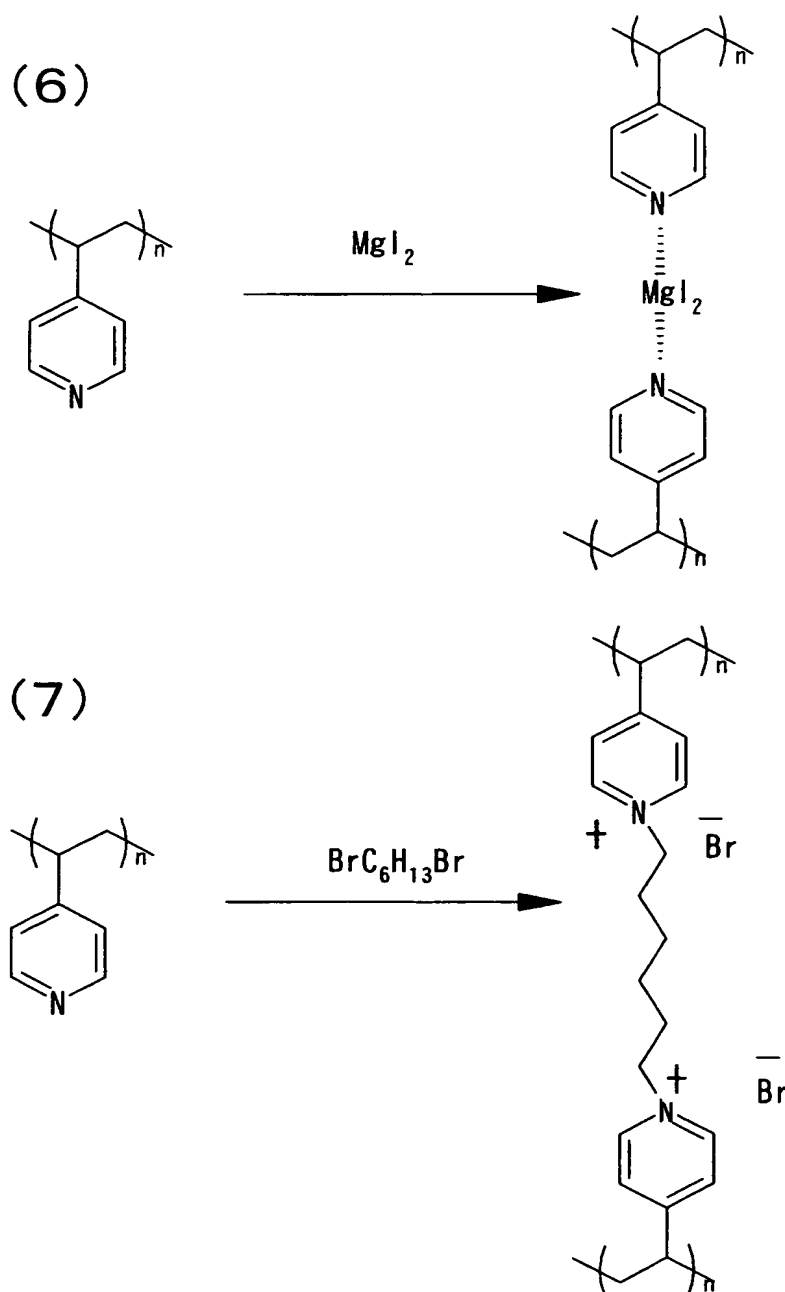
#### 【0051】

電解質にハロゲン含有化合物あるいは二価以上の金属化合物の少なくとも一種

類を溶解させることにより電解質Aを調製し、かつ電解質に化合物Aを溶解させることにより電解質Bを調製し、得られた電解質Aと電解質Bを含む原料キットを保管する。保管された電解質Aと電解質Bを必要な時に混合し、得られた混合電解質をゲル状電解質として使用する。

【0052】

【化2】



## 【0053】

(化2)の(6)及び(7)は夫々、ポリビニルピリジンとMgI<sub>2</sub>(6)、ポリビニルピリジンとハロゲン化化合物(7)との反応式である。この反応により、ポリマー間が金属イオンあるいはハロゲン化アルキル化合物により架橋されてゲルが生成する。

## (ヨウ化物の無機塩)

本発明においては、電解質層は、上述した電解質に加えヨウ化物の無機塩を含有しても良い。ヨウ化物の無機塩を加え、キャリア濃度を高めたとしても、半導体層に注入されたキャリアが、電解質内にリークしてしまう可能性も高くなってしまう可能性があるが、本発明においては、半導体層にカルボン酸化合物も担持させることから、ヨウ化物の無機塩を加えた場合の、高いキャリア濃度を有効に活用することが出来る。

## 【0054】

ヨウ化物の無機塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属のヨウ化物を用いることができる。具体的にはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ZnI<sub>2</sub>、CuI<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、RuI<sub>3</sub>、PtI<sub>4</sub>、MnI<sub>2</sub>、RhI<sub>3</sub>、PdI<sub>2</sub>、FeI<sub>2</sub>などを用いることが出来る。また、これらは、電解質にヨウ化物の金属塩の少なくとも一種類を溶解させることにより電解質Cを調製し、上述したゲル状電解質に加えて電解質内に含ませることが出来る。

## (粘度低下剤)

本発明においては、電解質層は、上述した電解質に加え、粘度低下剤を含有しても良い。粘度低下剤は、ヨウ素(I)を含まないことから、キャリアを増やすことは出来ないが、電解質層の粘度が低下することにより、イオンの拡散速度が増大して光電変換特性が高まる。

## 【0055】

粘度低下剤としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、イソオキサゾリジニウム塩等の複素環含窒素化合物のヨウ化物、第4級アンモニウム塩等の脂肪族化合物の塩等

を使用することができる。これらの粘度低下剤のアニオン部位は $\text{NCS}^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{Ph}_4\text{B}$ 、等が好ましい例としてあげられる。より好ましいアニオンは $\text{BF}_4^-$ あるいは $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ である。1-プロピルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-プロピルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ヘキシルピリジニウムパークロレート、1-メチルピリジニウムトリフレート、1-プロピルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチルー3-ブチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムパークロレート、1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムトリフレート、1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、メチルテトラブチルアンモニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド等が挙げられる。これらの粘度低下剤は室温下あるいは加熱することによってヨウ化物溶融塩に溶解させて用いることができる。

## (2) 半導体電極

本発明の半導体電極の表面には、色素及びカルボン酸化合物が担持されている。半導体電極としては、上述した電解質と組み合わせる場合に、これらの特性を十分活かすためにn型半導体電極を用いることが好ましい。

### 【0056】

半導体電極は、可視光領域の吸収が少ない透明な半導体から構成することが望ましい。かかる半導体としては、金属酸化物半導体が好ましい。具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンあるいはタングステンなどの遷移金属の酸化物、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ のようなペロブスカイト、あるいはこれ

ら複合酸化物または酸化物の混合物、GaNなどが挙げられる。

#### 【0057】

この半導体電極の表面に吸着される色素としては、例えば、ルテニウムートリス型の遷移金属錯体、ルテニウムービス型の遷移金属錯体、オスミウムートリス型の遷移金属錯体、オスミウムービス型の遷移金属錯体、ルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体、フタロシアニン、ポルフィリン等が挙げられる。色素を半導体に付着させるためには、色素の溶液が半導体に接触させられる。色素の付着は、半導体の色素溶液への浸漬、または色素溶液の半導体への塗布によって達成することができる。色素の溶液を作製する際は、疎水性および／または非プロトン性の溶媒に溶解されれば良く、溶媒としては、水、メタノールやエタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素等が用いられる。常法に従って精製された溶媒が好ましく用いられる。また溶媒の使用に先立って、必要に応じて蒸留および／または乾燥を行ない、より純度の高い溶媒を得てもよい。

#### 【0058】

カルボン酸化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、*o*-ブromo安息香酸、*m*-ブromo安息香酸、*p*-ブromo安息香酸、3-ブromoプロピオン酸、 $\alpha$ -ブromo-*p*-トルイル酸、4-(ブromoメチル)安息香酸、*o*-クロロ安息香酸、*m*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヨード安息香酸、*m*-ヨード安息香酸、*p*-ヨード安息香酸、4-ブromoイソフタル酸、2-(トリメチルシリル)酢酸、2-チオフェンカルボン酸、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、分子が小さく酸化チタンの表面に吸着しやすいことから、酢酸が好ましい。

#### 【0059】

カルボン酸化合物の担持工程は、色素の担持工程の後に設けられる。カルボン酸化合物は、カルボン酸化合物が半導体層の表面のうち、色素が形成されていない部位に担持されることによって形成される。カルボン酸化合物は、半導体層の表面に対する吸着力が大きいいため、色素が形成されていない半導体層表面を覆うことができる。そして、カルボン酸化合物は、電子又はホール移動をブロック

することが可能な分子であるため、半導体層の表面から、電解質層内への電荷の移動を阻止することが可能となる。従って、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を得ることができる。

#### 【0060】

カルボン酸化合物を、半導体層の表面に担持させる方法としては、カルボン酸化合物を含有する溶液を、色素の担持工程を経て、表面に色素が担持された半導体層に接触させる方法が好ましい。

#### 【0061】

この半導体層への接触の方法としては、例えば、カルボン酸化合物を所定の溶媒中に含有させてカルボン酸化合物含有溶液を作製し、カルボン酸化合物含有溶液に浸漬する方法、カルボン酸化合物含有溶液をスプレー等で噴霧する方法、カルボン酸化合物含有溶液をキャスト法により塗布する方法等が好ましい。これらの接触方法の中でも、操作の効率の点、カルボン酸分子を高密度に導入可能な点、簡便性の点等から、カルボン酸化合物含有溶液中に浸漬させる方法が特に好ましい。所定の溶媒としては、有機溶媒、例えば、炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等、水等を単独でもしくは2種以上を組み合わせ用いれば良い。また、接触させる際には、超音波を加えたりしてもよい。これらは、従来の方法を用いて行うことが出来る。

#### 【0062】

次に、これらの電解質層及び半導体電極を用いた光増感型太陽電池の実施の態様について説明する。

#### 【0063】

この実施の態様では、光受光面を有する基板と、基板の一方の面に形成される透明導電層と、透明導電層に形成され、かつ表面に色素及びカルボン酸化合物が吸着されている半導体電極と、半導体電極と対向する対向基板及び、対向基板の半導体電極と対向する面に形成される導電層（対向電極）と、導電層と半導体電極との間に存在する電解質とを具備し、太陽光が基板から入射するタイプの構造である。

**【0064】**

なお、対向基板及び対向電極に、可視光領域の吸収が少なく、透明な材料を用いることにより、対向電極側から太陽光を入射させる構成とすることも出来る。

**【0065】**

以下、透明導電層、対向基板及び導電層について説明する。

**(ア) 透明導電層**

透明導電層は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。この透明導電層には、フッ素あるいはインジウムなどがドーピングされた酸化スズ膜、フッ素あるいはインジウムなどがドーピングされた酸化亜鉛膜などが好ましい。また、伝導性を向上させて抵抗の上昇を防ぐ観点から、透明導電層と併用して低抵抗な金属マトリクスを配線することが望ましい。

**(イ) 対向基板**

対向基板は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。この対向基板には、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜などが好ましい。

**(ウ) 導電層**

この導電層は、例えば、白金、金、銀のような金属から形成することができる。これらの導電層の膜厚を薄くすることにより、可視光領域の吸収が少なく、透明な導電層を得ることが出来る。

**【0066】**

本発明の光増感型太陽電池は、例えば、以下に説明する方法で製造してもよい。

**【0067】**

まず、光受光面を有する基板を用意し、その一方の面に透明導電層および半導体電極を順次形成する。そして、半導体電極の表面に色素及びカルボン酸化合物を順次吸着させる。一方、表面に導電層が設けられた対向基板を準備して、この導電層と前述の半導体電極とを離間対向して配置して、電池ユニットを組み立てる。

**【0068】**

次いで、電解質を、前述の半導体電極と導電層との間隙に注入して、電解質層

とする。ゲル状電解質層とする場合には、電解質前駆体をゲル化させる。引き続き、電池ユニットを密封することにより、本発明の光増感型太陽電池が得られる。

#### 【0069】

ゲル状の電解質層を得る場合には、電解質前駆体のゲル化の際には、電池ユニットを加熱することが好ましい。加熱処理の温度は、50～200℃の範囲内にすることが好ましい。これは、次のような理由によるものである。すなわち、熱処理温度が50℃未満の場合には、ゲルの重合度が低下して、ゲル状とするのが困難になるおそれがある。一方、200℃を越える高温で熱処理を行なった場合には、色素の分解が起こりやすくなる。なお、より好ましくは、熱処理温度は70～150℃である。

#### 【0070】

以下、図面を参照して、具体例をさらに詳細に説明する。

#### 【0071】

(実施例1)

まず、n型半導体電極の材料として、平均一次粒径が約10～20nmの高純度酸化チタン（アナターゼ）粉末を含有する市販ペースト（スイス Solaronix社製）を用意した。

#### 【0072】

図1（a）に示すように、ガラス基板1上にフッ素ドーピングしたSnO<sub>2</sub>透明電極（6Ω/□）2を設け、その上に前述のペーストをスクリーン印刷法で印刷して、温度450℃で熱処理を施した。これによって、酸化チタン（アナターゼ）粒子からなる厚さ2μmのn型半導体電極を形成した。

#### 【0073】

このスクリーン印刷と熱処理とを複数回繰り返すことにより、最終的にフッ素ドーピングした酸化スズ導電層2（透明導電層2）上に、アナターゼ相の酸化チタン粒子3からなるn型半導体電極4を、8μmの厚さで形成した。このn型半導体電極4のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。



## 【0074】

一方、シスービス（チオシアナト）-N，N-ビス（2，2'-ジピリジル-4，4'-ジカルボン酸）-ルテニウム（II）二水和物を乾燥エタノールに溶解して、 $3 \times 10^{-4}$ Mの乾燥エタノール溶液を調製した。前述のn型半導体電極4を、この溶液を室温下で12時間浸漬した後、酸化チタン表面以外に吸着している色素をアルコールで洗い流して乾燥させた。これによって、n型半導体電極4表面には、色素であるルテニウム錯体が担持された。

## 【0075】

その後、乾燥したアセトニトリルに酢酸を $5 \times 10^{-2}$ mol/lになるように溶解した溶液に、n型半導体電極を、30分間浸漬した後、アセトニトリル（洗浄液）で洗浄し、窒素雰囲気下で乾燥させた。このようにカルボン酸化合物を担持させて、n型半導体電極を作製した。

## 【0076】

また、フッ素ドーパ酸化スズ電極5（導電層5）表面に白金層を形成したガラス基板を対向基板6として用意した。前述のn型半導体電極4が作製された基板1上に、直径 $15 \mu\text{m}$ のスペーサーを介してこの対向基板6を設置した。さらに、電解質の注入口を残して、周囲をエポキシ系樹脂7で固めて固定した。

## 【0077】

以上の操作によって、図1（a）に示すような光電変換素子ユニットが得られた。

## 【0078】

電解質は、次のようにして調製した。1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドに、よう化テトラプロピルアンモニウム0.5M，よう化カリウム0.02M及びヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、ポリビニルピリジン0.2gとMgI<sub>2</sub>0.1gを添加し、ゲル状電解質を得た。

## 【0079】

次いで、図1（b）に示すように、光電変換ユニットの開口部に注入口8から電解質組成物9を注入した。電解質9は、図1（c）に示されるように、n型半

導体電極 4 に浸透するとともに、n 型半導体電極 4 と酸化スズ電極 5（導電層 5）との間にも注入された。

#### 【0080】

引き続き、図 1（d）に示すように、光電変換ユニットの開口部をエポキシ樹脂 10 で封口した後、60℃で30分間、ホットプレート上で加熱することにより、光電変換素子、すなわち光増感型太陽電池を製造した。得られた太陽電池の断面図を図 2 に示す。

#### 【0081】

図 2 に示されるように、ガラス基板 1 上には、透明導電層 2 および透明な n 型半導体電極 4 が順次形成されている。この n 型半導体電極 4 は、微粒子 3 の集合体から形成されるため、表面積が極めて大きい。また、n 型半導体電極 4 の表面には色素が単分子吸着しており、その表面は、樹脂状構造のように自己相似性を有したフラクタル形状とすることが可能である。n 型半導体電極 4 の表面で、色素が形成されていない部位には、カルボン酸化合物が形成され、色素とカルボン酸化合物とで n 型半導体電極 4 は覆われている。一方の対向基板 6 は、ガラス基板 6 と、このガラス基板 6 における n 型半導体電極 4 側の面に形成された導電層 5 とから構成される。

#### 【0082】

電解質 9 は、透明な n 型半導体電極 4 中の細孔に保持されるとともに、n 型半導体電極 4 と導電膜 5 との間に介在される。本発明においては、電解質層に熔融塩を用いることから耐久性が高く、n 型半導体電極 4 のうち、色素が形成されていない部位にカルボン酸が形成されていることから、n 型半導体電極 4 から電解質 9 への電荷の移動が阻止できる。このような光増感型太陽電池においてガラス基板 1 側から光 11 が入射されると、まず、n 型半導体電極 4 の表面に吸着されている色素が、入射光 11 を吸収して励起される。励起した色素が、n 型半導体電極 4 へ電子を渡すとともに、電解質 9 にホールを渡すことによって光電変換が行なわれる。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.8% だった。

#### 【0083】

## (実施例 2)

酢酸の代わりに安息香酸を用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.6 % だった。

## 【0 0 8 4】

## (実施例 3)

ポリビニルピリジンの代わりに 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラメチルテトラ(1-イミダゾール) 0.2 g を用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 6.0 % であった。

## 【0 0 8 5】

## (実施例 4)

MgI<sub>2</sub>の代わりに 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼン 0.2 g を用いること以外は実施例 1 で明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 6.2 % であった。

## 【0 0 8 6】

## (実施例 5)

MgI<sub>2</sub>の代わりに 1, 6-ジブロモヘキサン 0.23 g を用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 6.0 % であった。

## 【0 0 8 7】

## (実施例 6)

MgI<sub>2</sub>の代わりに 1, 6-ジブロモヘキサン 0.23 g、酢酸の代わりに安息香酸をそれぞれ用いること以外は、実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.9 % であった。

## 【0 0 8 8】

## (実施例 7)

ヨウ素 0.2 M を溶解させた 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドを電解質とした。この電解質 10 g に、ポリビニルピリジン 0.2 g と 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼン 0.2 g を添加し、電解質組成物を得た。電解質以外は実施例 1 と同様の色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 6.0 % であった。

#### 【0089】

##### (実施例 8)

1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドと 1-メチル-6-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイドを重量比 1 対 1 で混合した熔融塩にヨウ素を 0.2 M になるように加え、これを電解質とした。この電解質 10 g に、ポリビニルピリジン 0.2 g と 1, 2, 4, 5-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼン 0.2 g を添加し、電解質組成物を得た。電解質以外は実施例 1 と同様の色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.8 % であった。

#### 【0090】

##### (実施例 9)

酢酸の代わりにプロピオン酸を用いること以外は、実施例 8 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.7 % であった。

#### 【0091】

##### (実施例 10)

実施例 7 でゲル化剤を除いた電解質を用いる以外は実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.9 % であった。

#### 【0092】

##### (実施例 11)

実施例 8 でゲル化剤を除いた電解質を用いること以外は実施例 7 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 5.8 % であった。

## 【 0 0 9 3 】

(比較例 1)

酢酸処理をしない以外は実施例 1 と同様の太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 4. 0 %であった。

## 【 0 0 9 4 】

(比較例 2)

安息香酸の処理を行なわない以外は実施例 6 と同様の太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 3. 5 %であった。

## 【 0 0 9 5 】

(比較例 3)

ポリビニルピリジンと  $MgI_2$  からなるゲル化剤の代わりにポリアクリロニトリルを使用し、さらに酢酸の処理を行なわない以外は実施例 1 と同様の太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 2. 6 %であった。

## 【 0 0 9 6 】

(比較例 4)

プロピオニトリルを溶媒として 0. 5 mol/L のヨウ化リチウムと 0. 0 5 mol/L のヨウ素を溶解させたものを電解液とした以外は、実施例 1 で説明したのと同様な色素増感型太陽電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 8. 0 %であった。

## 【 0 0 9 7 】

(比較例 5)

比較例 4 で酢酸処理を施さなかった色素増感型太陽電池も同様に作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 7. 4 %であった。

## 【 0 0 9 8 】

(比較例 6)

酢酸の代わりにメチルトリメトキシシランを用いること以外は実施例 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型値用電池を作製した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 4. 4 %であった。

## 【0 0 9 9】

(比較例 7)

実施例 1 1 で酢酸処理を行わない以外は、前述した実施例 1 1 で説明したのと同様な構成の色素増感型太陽電池を製造した。この太陽電池のエネルギー変換効率を測定したところ 3. 8 % であった。

## 【0 1 0 0】

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 7 太陽電池について、擬似太陽光を 1 0 0 mW/cm<sup>2</sup> の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求めた。次いで、実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 7 の太陽電池を 8 0 ℃ で 1 ヶ月間貯蔵した後、擬似太陽光を 1 0 0 mW/cm<sup>2</sup> の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求め、これを貯蔵前のエネルギー変換効率と比較し、低下率を求めた。その結果を（表 1）に示す。

## 【0 1 0 1】

【表 1】

	効率 (%)	耐久性低下率 (%)
実施例 1	5.8	4
実施例 2	5.6	5
実施例 3	6.0	4
実施例 4	6.2	4
実施例 5	6.0	4
実施例 6	5.9	4
実施例 7	6.0	4
実施例 8	5.8	5
実施例 9	5.7	4
実施例 10	5.9	4
実施例 11	5.8	4
比較例 1	4.0	4
比較例 2	3.5	5
比較例 3	2.6	35
比較例 4	8.0	80
比較例 5	7.4	80
比較例 6	4.4	6
比較例 7	3.8	4

## 【0102】

実施例 1～11 に示す太陽電池は、比較例 1～7 に示す太陽電池に比べて、エネルギー変換効率が高く、かつ温度上昇によるエネルギー変換効率の低下率が小さいことから、光電変換特性と耐久性の双方に優れることがわかる。

## 【0103】

各実施例を比較した場合、カルボン酸化合物として安息香酸を用いた実施例 2 よりも、酢酸を用いた実施例 1 の方が、エネルギー変換効率が高い。これは、半導体電極の表面をカルボン酸化合物で被覆する際に、半導体電極への吸着力の大きさが、酢酸が一番大きく、酢酸、プロピオン酸、安息香酸の順となるためである。

## 【0104】

また、実施例 1、4 及び 5 を見ると、ゲル化剤の一方に、ハロゲン含有化合物を用いた場合は、金属化合物を用いた場合よりも、エネルギー変換効率が高い。これは、ハロゲン含有化合物は、ゲル化の速度が遅く、緩やかにゲル状へと変化することから半導体電極の隅々まで電解質が含浸され、イオンがキャリアを効率的に運ぶことが出来るためであると考えられる。

#### 【0105】

次に、各比較例を見た場合、カルボン酸化合物による処理を行わない比較例 1、2、7 では、エネルギー変換効率が非常に低下している。

#### 【0106】

また、比較例 3 を見ると、カルボン酸化合物で処理しないことからエネルギー変換効率が低下し、また、ゲル化剤として、物理ゲルを用いており、これは高温で溶解することから、特性が劣化し、耐久性が低下している。

#### 【0107】

また、比較例 4 及び 5 では、電解質として、溶媒とそれに溶解した溶質との系を用いていることから、エネルギー変換効率は高いものの、耐久性が顕著に低下している。また、比較例 4 と 5 とを比較すると、カルボン酸化合物で処理した場合とそうでない場合とで、10%程度しかエネルギー変換効率が向上しない。各実施例と比較例 1 及び 2 とを比較した場合（電解質として熔融塩を用い、カルボン酸化合物で処理を行った場合とそうでない場合）には、50%程度エネルギー変換効率が向上している。したがって、本発明では、耐久性が高いまま、エネルギー変換効率が顕著に向上することが分かる。

#### 【0108】

また、比較例 6 を見ると、電解質として熔融塩を用いた場合でも、カルボン酸化合物でない物質で処理した場合には、エネルギー変換効率の向上があまりみられないことが分かる。

#### 【0109】

#### 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、開放電圧や短絡電流などの光特性が高く、長期安定性の高い光増感型太陽電池を提供することができる。



**【図面の簡単な説明】**

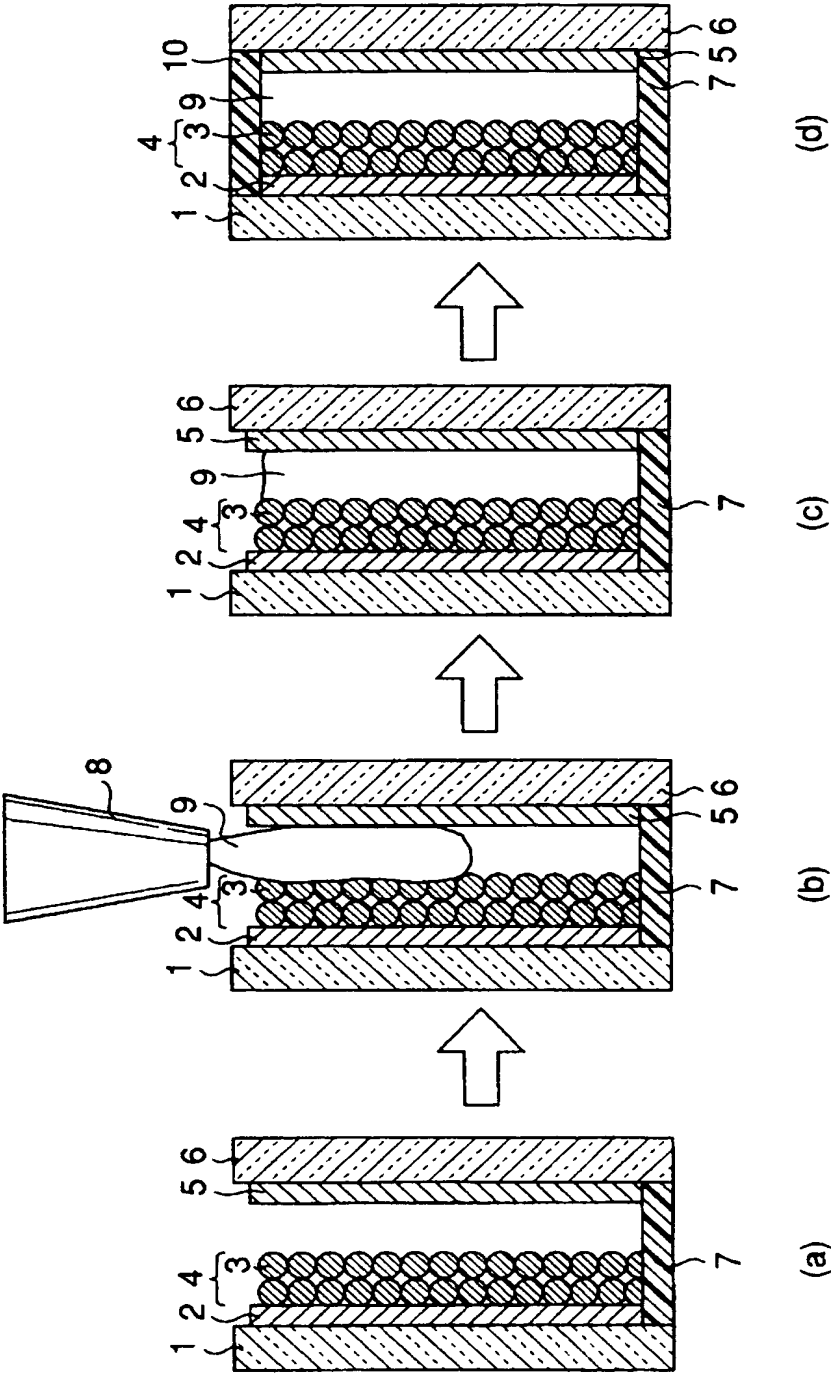
**【図 1】** 本発明に係る色素増感型太陽電池の製造工程の一例を示す断面図である。

**【図 2】** 本発明に係る色素増感型太陽電池の一例を示す断面図である。

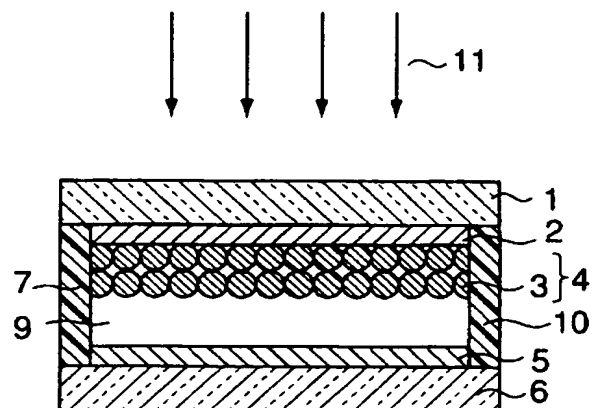
**【符号の説明】**

- 1…ガラス基板
- 2…透明導電膜
- 3…酸化チタン微粒子
- 4…半導体電極
- 5…導電膜
- 6…対向基板
- 7, 10…エポキシ樹脂
- 8…注入ノズル
- 9…電解質組成物
- 11…入射光

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 開放電圧や短絡電流などの光特性が高く、長期安定性の高い光増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 表面に色素及びカルボン酸化合物が担持された半導体電極と、半導体電極に離間対向して配置され、表面に導電層を有する対向基板と、半導体電極と導電層とに挟持され、ヨウ素分子と、ヨウ化物の溶融塩とからなる電解質層とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池を提供する。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 4 3 3 2
受付番号	5 0 3 0 0 1 0 1 9 4 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 2 4 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成15年 1月23日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 4 3 3 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 0 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社東芝